

令和元年6月19日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05938

研究課題名(和文)電気化学的に積層化したナノ触媒担持グラフェンアノードを用いる高効率酸素発生反応

研究課題名(英文) Highly effective oxygen evolution reaction based on a graphene anode supporting nano-catalysts laminated electrochemically

研究代表者

中山 雅晴 (Nakayama, Masaharu)

山口大学・大学院創成科学研究科・教授

研究者番号：70274181

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：水素はエネルギー密度が高く、変換時に二酸化炭素を発生しないクリーンなエネルギーキャリアである。再生可能エネルギーを用いた水の電気分解は理想的な水素製造プロセスだが、アノードで起こる酸素発生反応(OER)がボトルネックとなり、全体の効率を制限している。本研究では独自の電気化学法によって二酸化マンガンと良導電体であるグラフェンの交互積層構造を電極上に構築し、バインダーフリーなOER触媒として活用することを目指した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

正荷電グラフェン存在下でのマンガン(II)イオンのアノード電解により、正荷電グラフェンと負電荷をもつ二酸化マンガンシートの交互積層構造が形成されることを見出した。正荷電グラフェンはポリカチオンをグラフェン表面に修飾することで得られる。ポリカチオンはアルカリ金属イオンや遷移金属イオンによってイオン交換できる。コバルトイオンを導入したグラフェン/二酸化マンガン複合体は優れたOER特性を示した。触媒を炭素繊維などの3D電極に被覆すればさらに大きな電流密度が得られる。

研究成果の概要(英文)：Hydrogen, having high energy density, is a clean energy carrier, as its combustion does not produce carbon dioxide. Water electrolysis using renewable energy is an ideal way to produce hydrogen; however, the oxygen evolution reaction (OER) occurring at the anode is a bottleneck, limiting the overall efficiency of water splitting. In this study, we have constructed a multilayered structure consisting of manganese dioxide and graphene with high conductivity as a thin film on an electrode substrate through our own electrochemical approach. We also aimed that the thus-obtained film was applied as a binder-free catalyst for the OER.

研究分野：電気化学

キーワード：二酸化マンガン グラフェン 積層 電気化学析出 酸素発生反応 バインダーフリー 水電解

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) マンガン酸化物は資源量が豊富で安価、かつ低環境負荷の遷移金属酸化物である。その酸化還元活性に基づいて、スーパーキャパシタ、Li イオン電池、センサー、触媒材料として活発な研究が展開されている。しかし、二酸化マンガン (MnO_2) には導電性が低い (10^{-5} - 10^{-6} S/cm) という問題があり、電気化学特性を制限する要因になっている。この問題を回避する手段として、良導電体である炭素系材料との混合や複合が挙げられる。最も簡単な方法は、 MnO_2 と導電性炭素をポリマーバインダーといっしょに混練する方法であるが、ナノレベルでの複合化ではないため、粒子間の抵抗、バインダーの抵抗が避けられない、活物質の利用率が低いなどの問題がある。以上より、バインダーフリーな電気化学法によりナノレベルで複合化することを考えた。我々はゲストカチオン存在下で Mn^{2+} 水溶液をアノード電解することで、 MnO_2 層間にカチオンをインターカレートした層状 MnO_2 薄膜を作製する方法を確立した。 MnO_2 層は稜を共有した MnO_6 八面体からなり、 Mn^{4+} の一部が Mn^{3+} に置換されることで負に帯電している。この負電荷を中和するためにカチオンがインターカレートされる。これまで、アルカリ金属、テトラアルキルアンモニウム、カチオン性界面活性剤分子、ポリカチオンなどが適用可能であることを示してきた。

(2) 水素はエネルギー密度が高く、変換時に炭素を発生しないクリーンエネルギーである。再生可能エネルギーを用いた水の電気分解は理想的な水素製造プロセスだが、アノード半反応である酸素発生反応 (OER) がボトルネックとなり、全体の効率を制限している。OER ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$) の熱力学的電位は +1.23V (vs RHE) であり、4 電子反応の促進に必要な過電圧は一般に 450 mV である。最も高活性な OER 触媒は IrO_2 、 RuO_2 などの貴金属酸化物だが、原料の希少性と高価格が工業利用を妨げている。最近、資源量が豊富で安定な Mn 酸化物のナノスケール構造が注目され始めた。2013 年以降、Mn 酸化物の結晶構造と OER 活性の関係、熱処理効果が報告されたが、その触媒活性は貴金属酸化物よりもかなり低い。

2. 研究の目的

(1) 本研究の目的は MnO_2 の導電性が低いという欠点を解決するためにグラフェンと MnO_2 シートからなるナノレベル複合体を作製することである。Mn 酸化物の触媒能とグラフェンの高速電子輸送のシナジー効果に基づく高効率 OER を実現する。

(2) グラフェンと MnO_2 のナノレベル複合体にコバルトイオンを導入し、さらなる OER 活性の向上を図る。

3. 研究の方法

(1) 改良 Hummer 法によってグラファイト粉末から酸化グラフェン (GO) のコロイド分散液を調製した。続いて、GO をカチオニックグラフェンに転換した。簡単に説明すると、得られた GO コロイド分散液をポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド (PDPA⁺Cl⁻) 溶液に添加し、一晩室温で撹拌した。その後、 NaBH_4 を加えて 100°C で 24 h 還元することにより、表面を PDPA⁺ で修飾した正荷電グラフェン (PDPA-GR) コロイドを調製した。得られた PDPA-GR コロイド分散液の分離のために遠心分離を行い、蒸留水により沈殿物を洗浄した。この工程を少なくとも 5 回繰り返した。以下、このようにして洗浄した PDPA-GR を蒸留水に分散して使用した。

(2) 電気化学実験はポテンショ/ガルバノスタット (SP-300, Bio-Logic Science Instruments) を用いて一般的な三電極セル中で行った。白金メッシュと Ag/AgCl (飽和 KCl 水溶液) 電極をそれぞれ対極、参照極として用いた。フッ素ドープ酸化スズ (FTO) を被覆したガラス電極 ($R=10 \Omega$ cm) を作用極に用いた。FTO 被覆ガラスは電気化学析出を行う前に、エタノール中で 10 分間、蒸留水中で 10 分間超音波洗浄した。上記の PDPA-GR (1.55 g/L) を分散させた 2 mM MnSO_4 電解液に FTO 電極を浸漬し、+1.0 V の定電位電解により、 MnO_2 と PDPA-GR からなる複合薄膜を合成した。このとき通過電流量を 200 mC/cm^2 に設定した。析出直後の薄膜を 0.1 g/mL のポリスチレンスルホン酸ナトリウム (Na^+PSS^-) を含む水溶液に 24 h 浸漬することで、PSS⁻ との疎水性相互作用ならびに静電引力による PDPA⁺ の抽出を試みた。作製した薄膜は蒸留水で十分洗った後、真空デシケター中で少なくとも 30 分間乾燥した。比較のため、50 mM KCl を含む 2 mM MnSO_4 水溶液中で同様の電解を行うことにより、層間に K^+ をインターカレートした層状 MnO_2 (K/MnO_2) 薄膜を作製した。

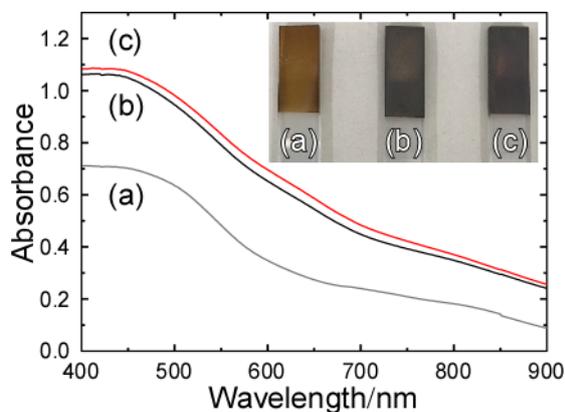


図1 K/ MnO_2 (a)、PDPA-GR と MnO_2 からなる複合膜 (b)、複合膜 (b) を NaPSS と CoSO_4 混合水溶液に浸漬した後 (c) の XRD パターン。

(3) 可視スペクトルを紫外-可視-近赤外分光光度計(V-670, JASCO)を用いて測定した。FE-SEM測定は Hitachi の走査電子顕微鏡(S-4700Y)を用い、加速電圧 20 kV で行った。X 線回折(XRD)パターンは Cu-K α 放射($\lambda=0.154051$ nm)を備えた X 線回折計(Ultima IV, Rigaku)を用いて測定した。X 線光電子スペクトル(XPS)は単色化した Al K α (1486.6 eV)光源(1805V, 3 mA)を備えた分光計(K-Alpha, Thermo)により測定した。電気化学試験はリニアスイープボルタンメトリー(LSV)により、掃引速度 1 mV/s で 1.0 M KOH 水溶液中で行った。

4. 研究成果

(1) 図 1 は K/MnO₂ (a), PDDA-GR と MnO₂ からなる複合膜(b), さらに b を NaPSS+CoSO₄ 水溶液に浸漬した後の薄膜(c)の可視スペクトルである。すべての薄膜において 450 nm 付近にピークをもつブロードな吸収が観察された。450~600 nm の吸収は MnO₂ 中の Mn⁴⁺による $d-d$ 遷移に帰属される。また薄膜 b と薄膜 c は K/MnO₂ と比較して可視光全体の吸収が増大した。これは薄膜中のグラフェンが可視領域の全波長を吸収したためと考えられ、写真からも分かるように、K/MnO₂ の茶色に対して薄膜 b と c は黒色を呈している。浸漬の前後でスペクトルがほとんど変化していないことから、MnO₂ とグラフェンが固定されたままであることが分かる。

(2) 図 2 は合成した PDDA-GR 粉末(a), MnO₂ と PDDA-GR からなる複合膜を NaPSS+CoSO₄ 水溶液に浸漬する前(b)と後(c), および K/MnO₂ 薄膜(d)の XRD パターンである。*印のピークは FTO 基板上による。PDDA-GR の前駆体である GO は $\pi-\pi$ 相互作用により再積層し、層間距離 0.93 nm を示した。PDDA-GR 粉末は 5.86° にピークを示し、その間隔は 1.51 nm に等しい。この距離は GO のそれよりも大きい。これはグラフェンを修飾した PDDA カチオン同士の静電反発による。一方、パターン b では PDDA-GR 粉末で観察された 5.86° のピークは消失した。これは、電析膜において PDDA-GR 同士の再積層が起こっていないことを示す。パターン c においても新たなピークは現れなかった。パターン d において 12.17° と 24.56° に回折ピークが現れた。このパターンは birnessite 型層状 MnO₂ に特有であり、電荷補償のための K⁺ と一層の水分子が MnO₂ 層間を占める。12.17° のピークより層間距離は 0.73 nm と見積もられた。MnO₂ と PDDA-GR からなる複合膜は K/MnO₂ と同じ電気化学法によって作製したにも関わらず、基板以外のピークを示さなかった。また、PDDA-GR の再積層を示唆するピークは観察されなかった。これより、MnO₂ は PDDA-GR とナノレベルで複合化していると推測される(スキーム 1)。以後、ここで作製した薄膜を PDDA-GR/MnO₂ と略記する。

(3) 図 3 は NaPSS+CoSO₄ 水溶液に浸漬する前(a)と後(b)の PDDA-GR/MnO₂ の XPS スペクトルである。浸漬前の薄膜においてピーク分裂幅 5.1 eV の Mn 3s ピークが検出された。浸漬後、分裂幅は変化しなかった。Mn 3s ピークの分裂

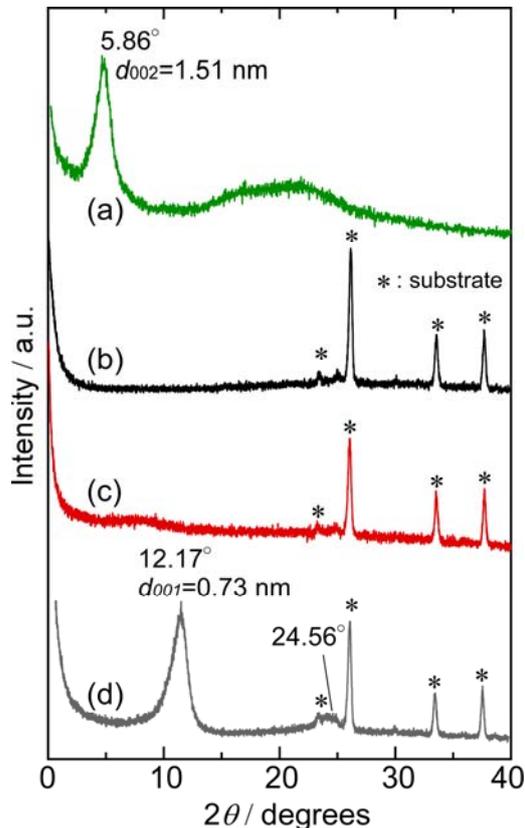
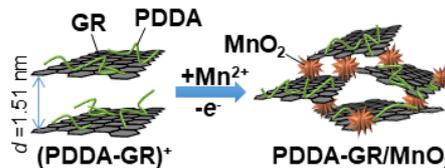


図2 PDDA-GR 粉末(a), PDDA-GR と MnO₂ からなる複合膜を NaPSS と CoSO₄ 混合水溶液に浸漬する前(b)と後(c), K/MnO₂ 薄膜(d)の XRD パターン。



スキーム 1

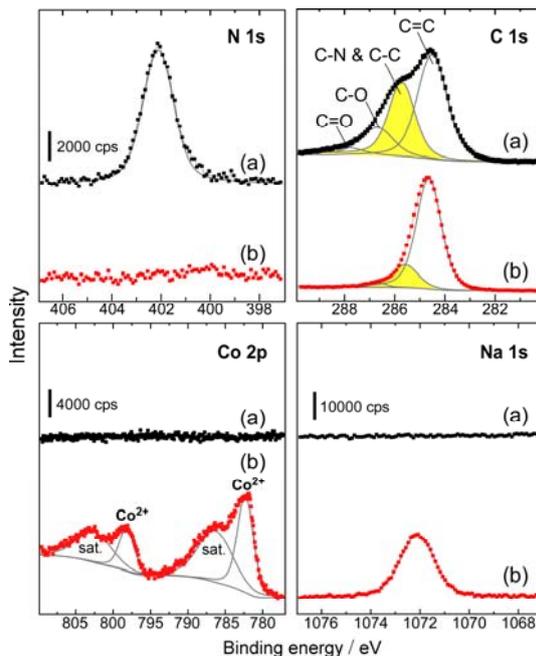


図3 PDDA-GR/MnO₂ 薄膜を NaPSS と CoSO₄ 混合水溶液に浸漬する前(b)と後(c)で測定した XPS スペクトル。

幅 $\Delta E_{Mn\ 3s}$ と Mn の平均価数の間には線形関係があると報告されており、浸漬前後の価数は 3.19 と見積もられた。スペクトル a の N 1s ピークは PDDA のカチオン窒素に帰属される。浸漬後、このピークは完全に消失した。このとき、C 1s 領域の C-N 結合由来のピーク (285.6 eV) も著しく減少した。これより、グラフェンを修飾していた PDDA⁺が PSS⁻によって液相に抽出されたことが明らかになった。一方、Co 2p 領域では、Co²⁺に帰属されるダブルピーク (782.3 と 798.5 eV) と付随するサテライトピーク (786.5 と 803.3 eV) が新たに検出された。同時に Na 1s ピークも検出された。ICP 発光分析の結果、Mn:Na:Co 比は 1.0:0.26:1.1 と見積もられた。比較のため、PDDA-GR/MnO₂ 薄膜を Co²⁺を含まない NaPSS 水溶液に浸漬した。この薄膜の Mn:Na:Co 比は 1.0:0.34:0 と見積もられた。Co および Na は抽出された PDDA の正電荷を補償するために取り込まれたと考えられるが、その電荷は、前者 ((+1) × 0.26 + (+2) × 1.1 = 2.46) の方が、後者 (0.34) よりも圧倒的に正に大きい。この結果は、Co が PDDA の電荷に関係なく、膜内に挿入されたことを示唆している。その要因として、Co²⁺がグラフェンに特異的に吸着したことが挙げられる。

(4) 水の電気分解におけるアノード反応である酸素発生反応 (OER: 2H₂O → 4H⁺ + O₂ + 4e⁻) に対する標準電極電位は $E^{\circ} = +1.23$ V であるが、実際は 4 電子反応のため、大きな過電圧を必要とする。図 4a は 1.0 M KOH 水溶液中で測定したグラフェン、Na と MnO₂ からなる薄膜 (Na-GR/MnO₂)、グラフェン、Co、Na と MnO₂ からなる薄膜 (Co-GR/MnO₂)、および PDDA-GR/MnO₂ 薄膜の電流-電位曲線である。掃引速度は 1 mV/s とした。電析時の通過電流量はすべて同じ (200 mC/cm²) であった。比較のため、K/MnO₂ および層間に Co²⁺をインターカレートした層状 MnO₂ (Co/MnO₂) についても同じ測定を行った。図 4a より、電子移動領域における Tafel プロットを図 4b に示す。K/MnO₂ が触媒電流をほとんど示さないのに対して、Co/MnO₂ は大きな電流を示した。この対比は MnO₂ ではなく、Co が OER 活性に寄与していることを表している。さらにグラフェンを導入すると (Co-GR/MnO₂)、開始過電圧は明らかに卑にシフトし、測定したすべての電位においてグラフェン無しよりも大きな電流が現れた。しかし、Tafel 勾配は Co-GR/MnO₂ の方が Co/MnO₂ よりも大きくなった。一方、Co 無しの場合でもグラフェンによる OER 活性の向上は明らかであった。以上より、GR によって電子輸送が促進されたことが明らかになった。

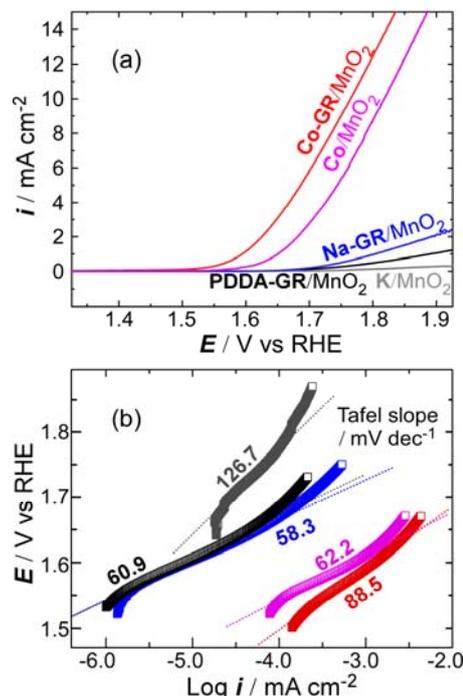


図4 作製した各電極の 1.0 M KOH 中での電流-電位曲線(a)と Tafel プロット(b). 掃引速度 1 mV/s.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 11 件)

- ① Hikaru Abe, Tamie Kobayakawa, Heishi Maruyama, Toru Wakabayashi, Masaharu Nakayama*, "Thin Film Coating of Mg-Intercalated Layered MnO₂ to Suppress Chlorine Evolution at an IrO₂ Anode in Cathodic Protection", *Electrocatalysis*, 10, 195-202 (2019). [査読有]
- ② Daijiro Inohara, Heishi Maruyama, Yasuo Kakihara, Haruki Kurokawa, Masaharu Nakayama*, "Cobalt-Doped Goethite-Type Iron Oxyhydroxide (α -FeOOH) for Highly Efficient Oxygen Evolution Catalysis", *ACS Omega*, 3, 7840-7845 (2018). [査読有]
- ③ Kotaro Fujimoto, Takuya Okada, Masaharu Nakayama*, "Enhanced Oxygen Evolution Reaction Activity of Co Ions Isolated in the Interlayer Space of Buserite MnO₂", *J. Phys. Chem. C*, 122, 8406-8413 (2018). [査読有]
- ④ Masaharu Nakayama*, Kotaro Fujimoto, Tamie Kobayakawa, Takuya Okada, "A binder-free thin film anode composed of Co²⁺-intercalated buserite grown on carbon cloth for oxygen evolution reaction", *Electrochem. Commun.*, 84, 24-27 (2017). [査読有]
- ⑤ Kimiko Nakagawa, Kanon Suzuki, Misa Kondo, Shinjiro Hayakawa, Masaharu Nakayama*, "Electrosynthesis of Layered Organo-Manganese Dioxide Framework-Doped with Cobalt for Iodide Sensing", *Langmuir*, 33, 4647-4653 (2017). [査読有]
- ⑥ Kotaro Fujimoto, Tamie Kobayakawa, Masaharu Nakayama*, "A Thin Film Consisting of Stacked Graphene and the Intercalated Manganese Oxide as Efficient OER Catalyst", *ECS Trans.*, 75, 9-17 (2016). [査読有]
- ⑦ Masaharu Nakayama*, Koki Kaneshige, Kyohei Komine, "Direct Growth of Birnessite-Type MnO₂ on Activated Carbon Cloth for a Flexible Supercapacitor", *ECS Trans.*, 75, 19-32 (2016). [査読有]
- ⑧ Kyohei Komine, Daijiro Inohara, Masaharu Nakayama*, "Electrochemical Processing of

Commercial Carbon Cloth for Supercapacitor Applications”, *ECS Trans.*, 75, 31-39 (2016). [査読有]

- ⑨ Masaharu Nakayama*, Kyohei Komine, Daijiro Inohara, “Nitrogen-doped Carbon Cloth for Supercapacitors Prepared via a Hydrothermal Process”, *J. Electrochem. Soc.*, 163, A2428-A2434 (2016). [査読有]
- ⑩ Masaharu Nakayama*, Shogo Osaе, Koki Kaneshige, Hikaru Abe, “Direct Growth of Birnessite-type MnO₂ on Treated Carbon Cloth for a Flexible Asymmetric Supercapacitor with Excellent Cycling Stability”, *J. Electrochem. Soc.*, 163, A2340-A2348 (2016). [査読有]
- ⑪ Masaharu Nakayama*, Yusuke Fujii, Kotaro Fujimoto, Makoto Yoshimoto, Aya Kaide, Takashi Saeki, Hironori Asada, “Electrochemical synthesis of a nanohybrid film consisting of stacked graphene sheets and manganese oxide as oxygen evolution reaction catalyst”, *RSC Adv.*, 6, 23377-23382 (2016). [査読有]

[学会発表] (計 20 件)

- ① 上田祐司, 猪原大二郎, 藤本航太郎, 藤井康浩, 中山雅晴, 「電解二酸化マンガンのコバルト置換による酸素発生/還元活性化」, 電気化学会第 86 回大会(京都大学), 1C08, 2019. 3. 27.
- ② T. Okada, Y. Ueda, H. Abe, T. Wakabayashi, M. Nakayama, “A Bilayer Film Composed of Co-MnO₂ and α -Co(OH)₂ for Selective Oxygen Evolution even in the Presence of Chloride Ions”, 第 28 回 日本 MRS 年次大会, B3-019-008, 2018. 12. 19.
- ③ 岡田拓弥, 上田祐司, 小早川民江, 阿部 光, 若林 徹, 中山雅晴, 「塩水中での選択的酸素発生を可能にする貴金属フリーアノードの開発」, 2018 年日本化学会中国四国支部大会, 2C-02, 2018. 11. 18.
- ④ 猪原大二郎, 森井圭, 藤井康浩, 中山雅晴, 「電解二酸化マンガンの酸素発生/還元特性に与えるコバルト導入の効果」, 2018 年日本化学会中国四国支部大会, 2P-002, 2018. 11. 18.
- ⑤ 岡田拓弥, 上田祐司, 小早川民江, 阿部光, 若林徹, 中山雅晴, 「塩化物イオン存在下での金属酸化物および複合酸化物の塩素/酸素発生特性」, 2018 年電気化学秋季大会, 1N24, 2018. 9. 25.
- ⑥ 猪原大二郎, 森井圭, 中山雅晴, 藤井康浩, 「Co ドープした電解二酸化マンガンの酸素反応に対するバイファンクショナル性」, 2018 年電気化学秋季大会, 1N19, 2018. 9. 25.
- ⑦ 岡田拓弥, 上田祐司, 中山雅晴, 「ブーゼライト型層状二酸化マンガンの層間に孤立させたコバルトイオンの酸素発生反応活性」, 第 55 回化学関連支部合同九州大会, EC-6-053, 2018. 6. 30.
- ⑧ 小早川民江, 中川拓実, 阿部光, 若林徹, 中山雅晴, 「電気防食のための塩素フリーアノードの開発」, 第 55 回化学関連支部合同九州大会, EC-6-067, 2018. 6. 30.
- ⑨ 猪原大二郎, 丸山平嗣, 森井圭, 中山雅晴, 「化学修飾した γ 型二酸化マンガンの OER/ORR 活性」, 第 55 回化学関連支部合同九州大会, EC-6-060, 2018. 6. 30.
- ⑩ 岡田 拓弥, 中山 雅晴, 「コバルトイオンを導入した二酸化マンガン/グラフェンコンポジットの電気化学分析への応用」, 日本分析化学会第 78 回分析化学討論会, P2018, 2018. 5. 27.
- ⑪ 鈴木 かのん, 岡部 彩矢香, 中山 雅晴, 「マンガン酸化物層間に孤立させたニッケルイオンによるエタノールセンシング」, 日本分析化学会第 78 回分析化学討論会, G1001, 2018. 5. 27.
- ⑫ 小早川民江, 阿部 光, 若林 徹, 中山 雅晴, 「マグネシウムをインターカレートしたブーゼライト型二酸化マンガン被覆アノードの電気化学挙動」, 日本分析化学会第 78 回分析化学討論会, P2019, 2018. 5. 27.
- ⑬ 小早川民江, 阿部 光, 若林 徹, 中山雅晴, 「マグネシウムをインターカレートしたブーゼライト型二酸化マンガンの海水電解における塩素発生抑制効果」, 電気化学会第 85 回大会, 2P05, 2018. 3. 10.
- ⑭ 岡田拓弥, 中山雅晴, 「MnO₂/グラフェン積層ナノコンポジットへの Co 固定化とその効果」, 電気化学会第 85 回大会, 2P03, 2018. 3. 10.
- ⑮ 阿部 光, 小早川民江, 中山 雅晴, 若林 徹, 「塩素フリー電気防食を実現するためのブーゼライト型二酸化マンガンアノードの開発」, 電気化学会第 85 回大会, 1R02, 2018. 3. 9.
- ⑯ 岡田拓弥, 藤本航太郎, 中山雅晴, 「炭素支持体に担持した Co-ブーゼライト薄膜の水酸化活性」, 2017 年日本化学会中国四国支部大会, EL05A, 2017. 11. 11.
- ⑰ 藤本航太郎, 岡田拓弥, 中山雅晴, 「コバルトイオンと二分子層の水を収容したマンガン酸化物層間における水酸化挙動」, 2017 年日本化学会中国四国支部大会, EL01P, 2017. 11. 11.
- ⑱ 藤本航太郎, 小早川民江, 岡田拓弥, 中山雅晴, 「カーボンクロス上に被覆したコバルト/マンガン酸化物薄膜の OER 触媒特性」, 2017 年電気化学秋季大会, 2I20, 2017. 9. 11.
- ⑲ Kotaro Fujimoto, Tamie Kobayakawa, Takuya Okada, Masaharu Nakayama, “Electrochemically-Grown Layered MnO₂ Thin Film Intercalated with Metal Ions for Oxygen Evolution Reaction”, The 9th Asian Conference on Electrochemical Power Sources 2017, We9, 2017. 8. 23.
- ⑳ Masaharu Nakayama, Kotaro Fujimoto, “A Thin Film of Co-Rich Buserite-Type MnO₂ for Oxygen Evolution Reaction”, The 9th Asian Conference on Electrochemical Power Sources

2017, MoD2-1, Invited, 2017. 8. 21.

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

○取得状況（計 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://web.cc.yamaguchi-u.ac.jp/~nkymm/web/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：
ローマ字氏名：
所属研究機関名：
部局名：
職名：
研究者番号（8桁）：

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：
ローマ字氏名：

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。